UNTERSUCHUNGEN ÜBER METALLISCHES VANADIN, NIOB UND TANTAL.

RUDOLF RIEDELBAUCH.

Untersuchungen

über

metallisches Vanadin, Niob und Tantal.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde
eines DOKTORS der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Rudolf Riedelbauch

aus **Grün.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andr. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: **20. Dezember 1906.**

München 1907.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstr. 3.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir erteilten wertvollen Ratschläge, sowie für die liebenswürdige Ueberlassung des kostbaren Materials meinen tiefgefühltesten Dank zum Ausdruck zu bringen Ausserdem möchte ich Herrn Assistent Dr. L. Weiss, der mir stets unermüdlich mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten und bleibenden Dank aussprechen.

Inhalt.

	Seite
I. Geschichtliches	1
II. Ausgangsmaterialien	3
a) Vanadinsäure	3
b) Niobsäure	4
c) Tantalsäure	4
III. Gewinnung des Mischmetalls	8
IV. Bestimmung der Verbrennungswärme d. Mischmetalls	9
V. Herstellung von metallischem Vanadin, Niob u. Tantal	10
VI. Untersuchung der Metalle auf Reinheit	13
VII. Physikalische Eigenschaften	14
1. Farbe und äussere Beschaffenheit	14
2. Härte	16
3. Sprödigkeit	17
4. Spez. Gewicht	17
5. Spez. Wärme	21
VIII. Chemische Eigenschaften	23
1. Verhalten gegen Sauerstoff	23
2. Verbrennungswärme	28
3. Verhalten gegen Wasserstoff	30
4. Verhalten gegen Stickstoff	37

Inhalt

I. Geschichtliches.

Die Darstellung von metallischem Vanadin, Niob und Tantal war bis vor Kurzem mit verhältnismäsig grossen Schwierigkeiten verbunden. Es war den Chemikern, welche sich mit der Herstellung dieser Metalle befassten, nur möglich, sie in pulverförmigem Zustande und in zweifelhafter Reinheit zu gewinnen. Die Ursache hievon muss in der schweren Schmelzbarkeit der Metalle einerseits, und in der Schwierigkeit der Herstellung von Ausgangsmaterialien in genügender Menge anderseits, gesucht werden.

Vanadin wurde zum ersten Male von Roscoe[1]) hergestellt. Er erhielt dasselbe als glänzendes, graues Pulver, mit einem Gehalt von 1,3% Wasserstoff. Durch Einwirkung von Aluminium auf Vanadinpentaoxyd konnte Moissan[2]) nur eine Legierung von beiden Metallen erzielen.

Helouis[3]) und Hittorf[4]) erkannten, dass die Vanadinsäure durch Aluminium nur bis zum Suboxyd V_2O_2 reduziert wird, und auch Goldschmidt[5]) gelang es nicht, sauerstoffreies Metall herzustellen.

Zu wesentlich besseren Resultaten kam Setterberg[6]) dadurch, dass er das Chlorid mit Natriummetall reduzierte. Er erhielt dabei Vanadin in mikroskopischen Krystallen von grosser Reinheit. Geschmolzenes, regulinisches Vanadin wurde zum ersten Male von Moissan[7]) in grösseren Mengen

[1]) Phil. Transact. Roy. Soc. 158 I 1 und 159 II, 698 und 160 II 317. Ann. Suppl. 6/77, 7/70, 8/95.

[2]) Compt. rend. 1896 122/1301 und 1302.

[3]) Bullet. d. l. soc. d'Encouragement 1896/904.

[4]) Phips. Zeitschr. IV. Jahrg. Nr. 5 und 6, 166 und 194.

[5]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, Nr. 36, 321.

[6]) Of. AV.-St. 1882/10/13.

[7]) Compt. rend. 1893 122/1297.

hergestellt; d. h. wenn man einen Körper mit 5% Kohlenstoff, im Falle des Vanadins, noch ein Metall nennen kann.

Reines, regulinisches Vanadin erhielten zum ersten Male Weiss und Aichel[1]) im Mathmann'schen Laboratorium durch Anwendung einer Modifikation des »Goldschmidt'schen Verfahrens«, und zwar dadurch, dass sie an Stelle des Aluminiums die Legierung der Metalle der seltenen Erden (gen. Mischmetall) anwendeten. Die Verbrennungswärme dieser Metalle übersteigt jene des Aluminiums beträchtlich, und ihre Anwendung als Reduktionsmittel im Sinne Goldschmidts bietet auch sonst noch mancherlei Vorzüge gegenüber dem Aluminium; nämlich die niedrige Entzündigungstemperatur, und die verhältnismässig leichte Schmelzbarkeit der bei der Reduktion entstehendeu Oxyde der seltenen Erden.

Niob.

Versuche zur Gewinnung von Niob wurden von Blomstrand[2]), Roscoe[3]), Hermann[4]), Delafontaine[5]), G. Krüss und F. Nilson[6]) ausgeführt, ohne dass es diesen Forschern gelungen wäre, geschmolzenes, reines Metall herzustelleu. Auch das von Goldschmidt[7]) gewonnene Metall war nicht rein. Es enthielt Aluminium, mittelst dessen die Niobsäure reduziert worden war.

Arskel Larrson[8]) und später H. Moissan[9]) konnten im elektrischen Ofen ein stark kohlenstoffhaltiges Metall erhalten (bis 3,5%).

L. Weiss und O. Aichel[10]) gelang auch im Falle des Niobs die Herstellung mit Hilfe von Mischmetall. Sie erhielten Niob in völlig reinem regulinischen Zustande.

[1]) Ann. 337/380.
[2]) Acta Univ. Band 1864.
[3]) Chem. News. 57/25.
[4]) Ladenburg, Handwörter-Buch d. Chemie. VIII./125 u. Poggend, Ann. 90/456.
[5]) Jahresber. d. Chem. 1866/205.
[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1/391—395.
[7]) Phys. Zeitschr. 4. Jahrg. Nr. 5 und 6, 166 und 194.
[8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 12/188—207.
[9]) Compt. rend. 133/20.
[10]) Ann. 337/384.

Tantal.

Noch wesentlich schwieriger gestaltet sich die Herstellung von Tantalmetall. Rose[1]), Berzelins[2]), Marignac[3]) und Goldschmidt[4]) konnten dieses Metall im reinen Zustande nicht isolieren. Auch das von Moissan[5]) hergestellte regulinische Tantal enthielt noch 0,5% Kohlenstoff. Weiss und Aichel[6]) gelang es, durch Reduktion von Tantalpentaoxyd mit Mischmetall, metallisches Tantal zwar in recht reinem, doch nicht in geschmolzenem, regulinischem Zustande zu erhalten.

Da Weiss und Aichel auch das Verhalten des Mischmetalls zu den meisten anderen Metalloxyden studierten, so war es ihnen nicht möglich, eine eingehende Untersuchung der drei genannten Metalle auszuführen. Dieses Versäumnis soll in der folgenden Experimentaluntersuchung nachgeholt werden. Noch vor Beginn dieser Untersuchung gelang es Werner von Bolton[7]) bei Siemens & Halske-Charlottenburg, regulinisches Tantal in grösseren Mengen herzustellen. Bekanntlich verwendet die Firma Siemens & Halske das Tantal in Form von sehr dünnen Fäden ($^1/_{30}$ mm) zur Herstellung elektrischer Glühlampen.

Wir werden gelegentlich der Besprechung der Eigenschaften des Tantals noch des öfteren auf die Ergebnisse der Untersuchung von Werner von Bolton zurückkommen müssen.

II. Ausgangsmaterialien.

Für die Gewinnung von Vanadin stand 1 kg gereinigte Vanadinsäure zur Verfügung. Dieselbe war im hiesigen Laboratorium schon zweimal nach der Methode von A. v. Humboldt[8]) umkrystallisiert worden, und auch ich unter-

[1]) Poggend. Ann. 99/69, 99/74, 100/148, 63/340.
[2]) New. Arch. phys. nat. 31/89.
[3]) Ann. chim. phys. 8/5, 9/249.
[4]) Poggend. Ann. 4/6.
[5]) Compt. rend. 134/212 (1902).
[6]) Ann. 337/386.
[7]) Zeischr. f. El. Chem. 11/45—51.
[8]) Gilb. Ann. 71/7.

liess es nicht, dies nochmals zu wiederholen, um ein vollständig reines Ausgangsmaterial zu besitzen.

Niobsäure waren 4 kg vorhanden, die gelegentlich früherer Arbeiten aus Samarskit gewonnen worden waren. Dieselbe war vollkommen frei von anderen Metallen, namentlich enthielt sie kein Titan und Tantal, jedoch geringe Mengen von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und darauffolgendes Glühen mit Ammoniumkarbonat konnte die Niobsäure schliesslich in reinem Zustande gewonnen werden.

Wesentlich mehr Zeit beanspruchte die Gewinnung genügender Mengen völlig reiner Tantalsäure. Es standen zur Verfügung ca. 2 kg roher Tantalsäure, die aus Tantalit dargestellt worden war. Das Gemisch hatte einen Gehalt von höchstens 50% Tantalsäure. Ferner waren vorhanden: Niob, Aluminium, Kieselsäure und Calcium in grösseren, Eisen und Titan in kleineren Mengen; jedoch war das Präparat frei von Zinn.

Verarbeitung der Tantalsäure.

Das Material wurde nach der von Marignac[1]) angegebenen Methode einer gründlichen Reinigung unterzogen. Dasselbe wurde demgemäss mit Flussäure behandelt, eine Operation, welche in Schalen von Hartblei vorgenommen wurde. Diese Gefässe haben sich für diesen Zweck ganz vorzüglich bewährt. Sie wurden von der Flussäure nur oberflächlich angegriffen und überzogen sich dabei mit einer Schicht einer blauen Substanz, welche von Flussäure nicht weiter verändert wurde und das darunter befindliche Metall vollkommen schützte. Solche Hartbleigefässe können daher bei Arbeiten mit Flussäure als Ersatz für die teuren Platingefässe aufs Beste empfohlen werden. Bei der Behandlung des Materials mit Flussäure findet anfangs eine ziemlich stürmische Reaktion statt, und die Auflösung erfolgt in verhältnismässig kurzer Zeit. Dabei hinterblieb nach dem Erwärmen ein unlöslicher Rückstand, der von der verdünnten Lösung abfiltriert und erst später weiter verarbeitet wurde.

[1]) Ann. Suppl. 4 333/351. Ann. (d. Chem. u. Pharm.) Suppl. IV. 3. Heft.

Von der Verwendung reiner, siliciumfreier Flussäure konnte abgesehen werden, da, wie oben bemerkt, das Ausgangsmaterial selbst grössere Mengen von Silicium enthielt.

Nach starker Verdünnung der Lösung wurde eine auf Tantal und Niob berechnete Menge von Fluorwasserstoffkalium, also ein kleiner Ueberschuss, in der Siedehitze zugegeben, wodurch die Pentafluoride des Niobs und Tantals in die Alkalidoppelfluoride übergeführt wurden.

In der Lösung waren jetzt nur noch Spuren von Titan und Eisen vorhanden. Die Trennung von Tantal und Niob wurde durch systematisches fraktioniertes Krystallisieren erreicht, wobei Titan und Eisen nebenbei von Tantal getrennt wurden.

Marignac[1]) gibt die Löslichkeit des Niobkaliumoxyfluorides in kaltem Wasser auf 1:125 und die des Tantals auf 1:151 an. Wir fanden indessen, dass die Löslichkeit des Niobsalzes sicher eine grössere ist, als die angegebene und sollen Versuche hierüber später noch angeführt werden. — Das schwer lösliche Kaliumtantalfluorid bildet beim Krystallisieren bis zu 1 cm lange Krystalle von prismatischer Form, während das Niobsalz durch seine tafelförmige Krystallform wohl charakterisiert ist. Es gelingt in den meisten Fällen leicht, etwa vorhandene Niobkrystalle in den Tantalfraktionen schon mit freiem Auge zu erkennen, und unter dem Mikroskope kann man sogar die geringste Menge von Niob noch deutlich nachweisen.

Marignac[2]) verwendete zu demselben Zweck Galläpfeltinktur, welche bei Anwesenheit von Niob rot gefärbt werden soll. Wir können diese Behauptung nicht bestätigen, haben vielmehr gefunden, dass weder völlig reines Niob- noch Tantalsalz irgendwelche Veränderung an Gallläpfeltinktur hervorbringt. Bei der fraktionirten Krystallisation wurden bald reichliche Mengen reiner Tantal-Krystallausschüsse erhalten und es gelang in etwa vier Wochen weitaus den grössten Teil des Tantals im völlig reinen Zustande zu gewinnen, so zwar, dass nur wenige

[1]) Ann. Suppl. IV. 333.
[2]) Ann. Suppl. 4/333.

kleine Mittelfraktionen, welche niob- und tantalhaltig waren und grosse Mengen fast Tantal freier Niobendfraktionen erhalten wurden. — Die Verarbeitung dieser leichter löslichen Fraktionen soll später vorgenommen werden. Eisen und Titan sammeln sich in den Niobfraktionen an. Die Tantalkrystalle wurden auf einem Kautschukrichter abgenutscht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und einstweilen aufbewahrt

Der bei der Behandlung des Rohmaterials mit Flusssäure erhaltene Rückstand wurde mit der 5—6-fachen Menge Monokaliumsulfat andauernd geschmolzen, der Salzkuchen hierauf mit Wasser aufgekocht, die ungelöste Tantal-, Niob- und Titansäure abfiltriert und letztere durch andauerndes Kochen mit Salzsäure ausgezogen Will man nicht beträchtliche Verluste durch Lösung von Tantalsäure erleiden, so muss man nach dem Aufkochen mit Salzsäure stark verdünnen, abermals kochen und heiss abfiltrieren. Man muss diese Vorsichtsmassregel deshalb gebrauchen, weil schwefelsäurehaltige Tantalsäure in nicht unbeträchtlichen Mengen löslich ist, sich aber beim Kochen der verdünnten Lösung wieder abscheidet. Das Gemenge der von Titan und Eisen auf diese Weise befreiten Niob- und Tantalsäure, welches noch Calcium enthalten kann, wurde nun in derselben Weise wie oben beschrieben einer systematischen Trennung unterworfen. Schliesslich konnten Fraktionen mit geringerem Tantalgehalt mit den entsprechenden der ersten Portion vereinigt werden. Das auf diese Weise erhaltene völlig reine Kaliumtantalfluorid wurde nun in grossen Platinschalen mit konzentrierter Schwefelsäure mehrmals abgeraucht; eine Operation, welche sehr vorsichtig vorgenommen werden muss (wegen starken Stossens des Inhalts der Schalen.) Es empfiehlt sich, das Doppelfluorid nur mit Schwefelsäure zu befeuchten und ohne weiteres zu erhitzen, wobei natürlich nur ein Teil des Fluors flüchtig geht, und den Zusatz von Schwefelsäure sowie das Erhitzen häufig zu wiederholen.

Auf diese Weise umgeht man das lästige Verspritzen des wertvollen Materials und erhält schliesslich ein Gemenge von Kaliumsulfat und Tantalsäure-Schwefelsäure in Form

eines geschmolzenen Kuchens. Dieser wird auf das feinste pulverisiert und sodann mit Wasser so lange gekocht und ausgewaschen, bis in einer grösseren Menge des Filtrates Schwefelsäure nicht mehr nachweisbar ist. Die Verbindung von Tantalsäure mit Schwefelsäure ist sehr beständig. Die Schwefelsäure ist daraus selbst beim Erhitzen auf Rotglut nicht vollständig zu entfernen. Dies gelingt nach den Angaben Wöhlers[1]) leicht durch Erhitzen mit Ammonkarbonat. Im Gegensatze hierzu wurde konstatiert, dass es nötig ist, mehrmals mit Ammonkarbonat zu mischen, und längere Zeit vor dem Gebläse zu verglühen. — Die so erhaltene reine Tantalsäure hat eine rein weisse Farbe. Sie verändert dieselbe selbst beim starken Glühen kaum merklich ins Gelbe. Es widerspricht dies den Angaben aller früheren Autoren[2]), welche behaupten, dass die reine Tantalsäure beim Glühen durch das Auftreten einer zitronengelben Färbung charakterisiert sei.

Es wurde auch gefunden, dass die reine Niobsäure in der Hitze fast völlig weiss bleibt. Von dieser reinen Tantalsäure erhielt ich etwas über 1 kg.

Bestimmung des spezifischen Gewichts der Tantalsäure.

Die Bestimmungen wurden im Muthmann'schen Pyknometer ausgeführt und ergaben folgende Werte:

1. Gew. d. Pyknom.:	G	= 10,8740 gr
Gew. d. enth. Wassers b. 20		= 10,0224 gr
	$G + V_{20}$	= 20,8964 gr
	$G + Ta_2O_5$	= 15,4812 gr
	G	= 10,8740 gr
	TaO_5	= 4,6072 gr
	$G + Ta_2O_5 + H_2O$	= 24,8902 gr
	Ta_2O_5	= 4,6072 gr
	$G + H_2O$	= 20,2830 gr
		20,8964
		— 20,2830
		ccm 0,6134 =

Volumen der Tantalsäure bei 20°. Daraus spezifisches Gew. = 7,5108

[1]) Ann. 31/120.
[2]) Ann. 31/120. Pogg. LXIX./115.

2. Gew. d. Pyknom.:	G	= 12,9311 gr
» » enth. Wassers	V_{20}	= 10,0375 gr
	$G + V_{20}$	= 22,9686 gr
	$G + Ta_2O_5$	= 18,7615 gr
	G	= 12,9311 gr
	Ta_2O_5	= 5,8304
	$G + Ta_2O_5 + H_2O$	= 28,0157
	$- Ta_2O_5$	= 5,8304
	$G + H_2O$	= 22,1853
		22,9686
		— 22,1853
		0,7833 ccm =

Volumen der Tantalsäure. Daraus spezifisches Gewicht = 7,5867 bei 20°.

Der Mittelwert dieser zwei Bestimmungen ist **7,55**.

Marignac gibt für Tantalsäure, welche mit Monokaliumsulfat geschmolzen war, den Wert 7,60—7,64 und für Tantalsäure, welche aus Fluorammonium-Tantalfluorid gewonnen wurde den Wert 8,01 an. Nach Rose schwankt das spez Gewicht der Tantalsäure zwischen 7,03 und 8,25.

Muthmann gibt den Wert zu 7,8698 an.

III. Gewinnung des Mischmetalls.

Da die Versuche zur Darstellung von Vanadin, Niob und Tantal in etwas grösserem Masstabe ausgeführt werden sollten, so war es notwendig, entsprechende Mengen von Mischmetall herzustellen und zwar mindestens 2 kg.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Metalle dienten rohe Ceritoxyde, die frei von Phosphorsäure waren. Der Cergehalt betrug nur etwa 30%, und damit erklärt sich auch die Tatsache, dass die Oxyde sich beim Kochen mit Salzsäure ohne Rückstand auflösen. Die mit Chloramnonium versetzte Lösung der Chloride wurde zur Trockene abgedampft, der Salmiak durch Erhitzen abgetrieben, und die Elektrolyse in den meisten Fällen in der gleichen Weise ausgeführt, wie dies Muthmann[1]), Hofer und Weiss ausführlich beschrieben haben. Nur in einigen Fällen wurde von der

[1]) Ann. (1902) 320/231.

genannten Methode abgewichen, insofern, als die Elektrolyse der wasserfreien Chloride in Tiegeln aus reinem Graphit, welche in Chamottepulver eingebaut waren, ausgeführt wurde. Diese vereinfachte Methode gewährt jedoch vor der früher angewandten keinerlei Vorteile. Die Apparatur ist zwar etwas einfacher, jedoch ist die Metallausbeute wider Erwarten eine geringere, als bei den Apparaten mit Wasserkühlung. Auch konnte dabei das Metall nicht schlackefrei und glatt zusammengeschmolzen erhalten werden. Der Schmelzprozess bei Anwendung eines Graphittiegels unterscheidet sich von der Operation im wassergekühlten Kupferofen dadurch, dass die Temperatur des Schmelzflusses eine um mindestens 200° höhere ist, wodurch bedingt wird, dass die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden auf 6—8 Volt herabsinkt, während man im wassergekühlten Kupferofen am rationellsten bei etwa 12—15 Volt arbeitet. Bei dieser Spannung findet auch die beste Benetzung der Anode statt. Während beim Schmelzen im Graphittiegel bei einer Spannung von etwas über 8 Volt eine Benetzung nicht mehr stattfindet, rückt diese Grenze bei Anwendung eines wassergekühlten Kupferofens auf 20 Volt hinauf. — Das durch die Schmelzprozesse erhaltene Mischmetall wurde in bekannter Weise in Magnesiatiegeln im Windofen umgeschmolzen[1]).

IV. Bestimmung der Verbrennungswärme des Mischmetalls.

Die reduzierende Wirkung des Mischmetalls ist besonders seiner ausserordentlich hohen Verbrennungswärme zuzuschreiben. Muthmann und Weiss[2]) haben diese für ihr seinerzeit hergestelltes Mischmetall mit etwa 45% Cergehalt auf 1655,5 cal, entsprechend 535 Cal pro Mol. bestimmt. Da das gegenwärtige Mischmetall nur etwa 30% Cer (dieses Metall hat von sämtlichen seltenen Erden die geringste Verbrennungswärme) enthält, so war es notwendig, seine Verbrennungswärme ebenfalls zu bestimmen. Es konnte von vornherein erwartet werden, dass dieses cerarme Metall, welches einen grossen Gehalt an Metallen mit hoher Ver-

[1]) Ann. 331/23.
[2]) Ann. 331/I.

brennungswärme aufweist (Praseodym[1]), Neodym, Lanthan, Yttrium etc.) eine grössere Verbrennungswärme haben musste, als das früher untersuchte. Die Bestimmung wurde mit Hilfe der Kröcker'schen Bombe D. R. G. M. Nr. 55891 ausgeführt, genau in derselben Weise wie von Muthmann und Weiss[2]) beschrieben. Der Wasserwert des Calorimeters wurde zu 421,3 cal. ermittelt.

Brennwertbest. des Mischmetalls.

№	Mischmetall angew.	entwickelte Wärme	korrig. Temp.-Differenz	Verbrennungswärme pro 1 gr
1	2,2585 gr	3817,04 cal	1,419°	1655,2 cal.
2	1,2011 gr	2195,14 cal.	0,823°	1834,1 cal.
3	1,7365 gr	2965,27 cal.	1,106°	1710,6 cal.
4	1,8685 gr	3117,32 cal.	1,162°	1661,5 cal.

Mittelwert pro 1 gr Mischmetall = **1715,3 cal**.

Aus diesen Werten folgt, dass das jetzige Mischmetall dem früher hergestellten, mit dem auch Weiss und Aichel ihre Reduktionen machten[3]), in seiner reduzierenden Kraft ziemlich überlegen sein musste. Die im Folgenden ausgeführten Reduktionen von Vanadin-, Niob- und Tantalsäure ergeben auch die Richtigkeit dieses Schlusses insoferne, als dieselben noch heftiger verliefen als früher.

V. Herstellung von metallischem Vanadin, Niob und Tantal.

Bezüglich der Herstellung von Vanadin und Niob weichen die Versuche nur dadurch von den frühern ab, dass sie in etwas grösseren Dimensionen ausgeführt wurden. Gewöhnlich wurden etwa 200 gr des Mischmetalls und ein kleiner Ueberschuss der berechneten Menge Vanadin- und Niobsäure verwendet. Das Mischmetall wurde auf der Drehbank zu möglichst feinen Spähnen abgedreht. Ein Verbrennen des Metalls liess sich am besten dadurch verhindern, dass man das Abdrehen mit geringer Geschwindigkeit und ohne jede Stockung ausführte. Es eignet sich also eine Drehbank mit Motorbetrieb hiefür am besten. Die Reduktion geschah immer in Hessischen Tiegeln, welche mit

[1]) Ann. 337/374.
[2]) Ann. 331/37.
[3]) Ann. 337/370.

Magnesia ausgefüttert und aussen mit Chamottesand umgeben waren. Die Reduktion wurde durch Abbrennen einer Zündmasse eingeleitet. Im Falle des Vanadins und Niobs war die Reaktion immer in längstens einer Sekunde beendigt und das entstandene Metalloxyd glatt geschmolzen. Nach dem Erkalten des Tiegels konnte stets aus der Schlacke ein schön geschmolzener Regulus von Vanadin oder Niob erhalten werden, ohne dass in dem geschmolzenen Mischoxyd noch kleinere Metallkügelchen verteilt gewesen wären. Die Untersuchung der Schlacke auf Vanadin und Niob ergab immer nur Anwesenheit ganz geringer Mengen derselben, und die Ausbeute an Metall war nahezu quantitativ. Es ist dies umso auffälliger, als der Reduktionsvorgang so stürmisch verläuft, dass Schlackenteile in geschmolzenem Zustande massenhaft und mit grosser Heftigkeit aus dem Tiegel herausgeschleudert werden. Nicht so einfach gestaltete sich die Gewinnung des Tantals. Schon in der Einleitung wurde daran erinnert, dass Weiss und Aichel[1]) durch Abbrennen eines Gemisches von Tantalsäure und Mischmetall unter den gleichen Umständen wie bei Vanadin und Niob nur zu einem groben, gesinterten Metallpulver gelangen konnten. Der Reduktionsvorgang verläuft nicht in so kurzer Zeit, dass die frei werdende Wärmemenge ausreicht, das gebildete Tantal zum Schmelzen zu bringen. Ich habe geglaubt, dass man dies erreichen könnte, wenn man den Versuch mit grösserer Substanzmenge ausführte, als Weiss und Aichel[1]) aber auch bei der Anwendung der fünffachen Menge gelang es nicht, ein besseres Resultat als früher zu erreichen. Das Gemenge brennt mit mässiger Geschwindigkeit ab, unter Erzeugung eines blendend weissen Lichtes, jedoch kommt der Tiegelinhalt nicht zum Schmelzen. In der ganzen Masse finden sich gleichmässig verteilt Tantalkörner, die etwas zusammengefrittet sind und dazu geschmolzene Partien von Mischoxyd. Die Temperatur ist demgemäss nicht hoch genug um das Tantal vollständig zum Schmelzen zu bringen. Wenn man die Masse sich selbst überlässt, so kann man beobachten, dass durch Einwirkung des Luftsauerstoffes das

[1]) Ann. 337/386.

noch glühende Tantal sich an der Oberfläche entzündet, und nach sehr kurzer Zeit ist sämtliches Metall zu Oxyd verbrannt. Durch Aufstreuen einer leicht schmelzbaren Substanz, die Tantal nicht angreift, kann man diese Oxydation verhindern. Mehrere derartig angestellte Versuche ergaben stets dasselbe Resultat. Die Reaktionswärme des verbrennenden Mischmetalls reicht nicht aus, um das Tantal zum Schmelzen zu bringen, da dessen Schmelzpunkt bei ca. 2300° liegen dürfte. Wenn man nun Wärmeverluste durch Strahlung möglichst vermeidet und die Reaktion in einem Tiegel vornimmt, der im Moment des Reaktionsbeginnes schon auf höhere Temperatur vorgewärmt ist, so kann vielleicht erwartet werden, dass das Metall in regulinischem Zustande erhalten wird. Dies ist auch tatsächlich gelungen, und zwar dadurch, dass ich den Tiegel mit dem Gemenge von Tantalsäure und Mischmetall in eine Mischung von bereits stark vorgewärmten Eisentermit einbettete und diese anbrannte. Es entstand hiebei ein Schmelzfluss, dessen Temperatur jedenfalls 2000° überstieg. Am besten verfährt man in der Weise, dass man auf den Magnesiatiegel, welcher das Tantalsäure-Mischmetallgemenge enthält, einen etwas grösseren Tiegel stülpt, in dessen nach oben zugekehrtem Boden ein kleines Loch eingebohrt ist. Die beiden Tiegel sind vollständig in einen grösseren Tiegel mit heissem Eisentermit eingebettet, und dieser sitzt wieder in einem Schutztiegel mit Chamottesand. Da das geschmolzene Eisen und Aluminiumoxyd einen bedeutend geringeren Raum einnehmen als der Termit, so ist oben beschriebene Versuchsanordnung notwendig, um möglichst viel von letzterem in Anwendung bringen zu können. Nötigenfalls gibt man noch während der Reaktion Termit zu und kann damit erreichen, dass zum Mindesten der Magnesiatiegel, indem sich das Tantal abscheiden soll, ganz von geschmolzenem Eisen und Aluminiumoxyd umgeben ist. Die Reduktion wird bei dieser Anordnung nicht durch die Zündmasse eingeleitet, denn die von dem geschmolzenen Eisen und Aluminiumoxyd herrührende Wärme durchdringt den Magnesiatiegel sehr rasch, wärmt den Inhalt auf die Entzündungstemperatur des Misch-

metalles vor und bewirkt daher, dass der ganze Tiegelinhalt gleichzeitig zur Reaktion kommt. Nach ca. 6 Stunden war das System soweit erkaltet, dass man den Magnesiatiegel herausnehmen und zertrümmern konnte. Es zeigte sich eine vollständig geschmolzene Schlacke von Mischoxyd und in diese eingebettet, fast am Boden des Tiegels aufsitzend, ein glatt zusammengeschmolzener Regulus von metallischem Tantal. Die Schlacke enthielt wie im Falle des Vanadins und Niobs nur sehr geringe Mengen von Metall.

VI. Untersuchung der Metalle auf Reinheit.

1. Vanadin.

Die qualitative Analyse des regulinischen Vanadins ergab die Abwesenheit jeglicher Verunreinigung, besonders fehlten Ceritmetalle, Eisen und Magnesium gänzlich. Die quantitative Bestimmung wurde nach der Methode von Emil Campagne[1]) ausgeführt. Um mit Hilfe dieser Methode im Falle des metallischen Vanadins richtige Werte zu erhalten, ist es nötig, folgendermassen zu verfahren. Das Metall wird in verdünnter Salpetersäure, zunächst in der Kälte, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und zwar geschieht dies am Besten in einem langhalsigen Rundkolben, den man etwas schief stellt. Bei der darauffolgenden Reduktion mit konzentrierter Salzsäure und beim späteren Abrauchen derselben mit konzentrierter Schwefelsäure treten nämlich sehr leicht Verluste durch Verspritzen ein, wenn man nicht obige Anordnung wählt. Die mässig saure Lösung wird hierauf bei 60° mit Permanganat titriert. Es erwies sich als vorteilhaft mit Permanganat $\frac{n}{100}$ zu arbeiten, da man hiebei genauere Werte erhielt und weil trotz der grossen Verdünnung der Umschlag noch sehr scharf war.

Vanadin 0,4130 gr gelöst in 1000 ccm, hievon 50 ccm mit Permanganat titriert verbrauchten 40,3 ccm $\frac{n}{100}$ Permanganat. (40,3 = Mittel aus 10 sehr gut übereinstimmenden Versuchen.)

Daraus berechnet sich der Vanadingehalt zu 99,70%.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36 III Nr. 12/3164.

2. Niob.

Die qualitative Analyse des Niobs ergab lediglich die Anwesenheit von Spuren von Eisen in so geringer Menge, dass an eine quantitative Bestimmung derselben nicht gedacht werden konnte.

Die quantitative Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: das Metall wurde in Flussäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und dann mit Flussäure zweimal abgeraucht, wobei kein unlöslicher Rückstand verblieb. Die sehr schwachsaure Lösung wurde sodann mit Ammonkarbonat gefällt, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und unter öfterem Zusatz von kohlensaurem Ammon sämtliche Fluorverbindungen verjagt.

Niob angewandt 0,2708 gr
Niobsäure gefunden 0,3863 = 100,3% Niob.

3. Tantal.

Bei der qualitativen Untersuchung des Tantals wurden gefunden: geringe Mengen von Eisen und Ceritmetallen.

Die quantitative Analyse wurde in analoger Weise wie die des Niobs ausgeführt.

Tantal = 0,1742 gr
Rückstand 0,0012 gr = 0,68%
gef. Tantalpentaoxyd 0,2116 gr = 99,08% Tantal
99,08%
0,68%
Sa. 99,76%.

VII. Physikalische Eigenschaften.

1. Farbe.

a) Vanadin.

Die Farbe des Vanadins ist am besten zu vergleichen mit der, welche kohlenstoffreiches Gusseisen auf frischer Bruchfläche zeigt. Sie ist beim Liegen an der Luft monatelang haltbar, und selbst beim mehrtägigen Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird sie nicht im geringsten verändert.

Durch sehr langes Liegen in der Laboratoriumsluft bekommen allerdings die Bruchflächen ein etwas bleiartiges Aussehen und der anfangs etwas fettartige Glanz verblasst merklich; auf polierten Flächen jedoch ist er auf unbegrenzte

Zeit haltbar. Grössere compakte Metallstücke, wie sie aus der Schmelze herausgenommen werden, zeigen messing- oder bronzefarbige bis blaue Anlauffarben und ahmen damit das Farbenspiel des Buntkupfererzes nach. In mehreren Fällen wurden Reguli erhalten, welche an der Oberfläche deutlich ausgebildete Krystalle[1]) zeigten. Bei einigen anderen Versuchen wurden jedoch Metallstücke gewonnen, deren Oberfläche vollständig glatt und ohne jedes Zeichen von Krystallisation war. Die Ursache dieser Krystallisation konnte nicht ermittelt werden. Bei einem Versuch erhielt man sogar zwei Reguli, von denen der eine schöne Krystalle zeigte, während der andere eine glatte Oberfläche besass. Die Krystalle hatten stets eine messinggelbe Anlauffarbe, und folgten den Krümmungen der Oberfläche des Metallstückes. Sie haben also gebogene Flächen und Kanten, wesshalb auch Messungen nicht ausführbar sind. Die Krystalle stellen langgezogene Prismen dar, in Kombination mit einem Rhomboeder am Ende und besitzen eine Länge bis zu 8 mm. Scheinbar sind sie hexagonal. Weiss und Aichel[2]) kamen seinerzeit zu einem ähnlichen Schluss. Sie betrachteten diese Metalle als hexagonal, nämlich als verzwillingte Rhomboeder, und wollten in diesem Umstande einen Beweis für die Zugehörigkeit des Vanadins zur Gruppe des Arsen's, Antimon's und Wismut's erblicken, die ebenfalls in Rhomboedern krystallisieren. Diese Annahme ist indessen unrichtig. W. C. Brögger und Gustav Flink[3]) haben die von Setterberg dargestellten Krystalle einer eingehenden krystallographischen Untersuchung unterzogen und haben gefunden, dass das Vanadin in drei Typen krystallisiert, und zwar als Kombination von Rhombendodekaeder und Würfel als Rhombendodekaeder prismatisch nach einer trigonalen Zwischenachse ausgezogen, und in Form von tafelförmigen Zwillingen nach $\frac{4}{3}$O. Brögger und Flink bemerken ausdrücklich, dass die Krystalle des zweiten Typus, der übrigens der häufigste ist, das Aussehen von einem hexagonalen Prisma mit aufgesetztem Rhomboeder haben. Die Krystalle

[1]) Oefvers. af. kgl. Sr. Vet. Akad. För Handl. 1882.
[2]) Ann. 337/382.
[3]) Groth, Zeitschr. f. Kryst. und Miner. 9/233.

sind also nicht hexagonal, sondern regulär, und die Analogiebeziehungen mit dem Arsen, Antimon und Wismut sind hinfällig.

Es wäre vielleicht noch zu bemerken, dass die Krystalle stets auf der dem Boden des Tiegels zugekehrten Oberfläche des Regulus auftraten, während die obere Seite immer glatt geschmolzen war.

b) Niob.

Die Farbe des Niobs ist weiss, etwas ins Gelbe spielend. Es zeigt keinerlei Anlauffarben und erhält solche auch beim Liegen an der Luft nicht. Sein Glanz ist ebenfalls ausserordentlich haltbar und erleidet selbst beim tagelangen Kochen mit Königswasser keinerlei Veränderung. Im krystallisierten Zustande konnte das Niob niemals erhalten werden.

c) Tantal.

Die Farbe des Tantals ist rein weiss, mit einem geringen Stich ins Graue, der Glanz ist sehr lebhaft und scheinbar ebenfalls von unbegrenzter Haltbarkeit.

2. Härte.

Die Härte des Vanadins ist 7,5.

Die Härte des Niobs ist 6,5.

Die Härte des Tantals liegt zwischen 6 und 6,5.

Werner von Bolton[1]) hat in seiner ersten Abhandlung über das Tantal angegeben, dass die Härte des Tantals diejenige des Diamanten erreicht. Er schliesst dies daraus, dass es ihm nicht gelang, das Tantal mit einem Diamantbohrer zu durchlöchern. Später hat er diese Angaben korrigiert[2]) und angegeben, dass es die Härte des härtesten Stahles erreicht. Damit ist er also in Uebereinstimmung mit obigem Befunde. Es war ihm bei Aufstellung seiner ersten Betrachtung nicht bekannt, dass man duktile Metalle mit Diamantbohrern überhaupt nicht bohren kann. Oben angegebene Werte wurden nach der altbekannten Methode mit der Härteskala ermittelt, welche dazu völlig ausreichend ist.

[1]) Zeitschr. f. El. Chem. 11/45.
[2]) Zeitschr. f. El. Chem. 11/503—4.

3. Sprödigkeit.

Alle drei Metalle sind ziemlich spröde.

Vanadin ist spröde wie Glas, Niob hat eine Sprödigkeit, welche etwa der des Gusseisens gleichkommt, während Tantal in kleineren Partien sich aushämmern lässt. Werner von Bolton[1]) gibt an, dass das Tantalmetall, welches etwas oxydhaltig war, den besten Stahl an Zähigkeit übertreffe.

4. Spezifisches Gewicht.

Vanadin.

Das spezifische Gewicht des Vanadins wurde an zwei Metallstücken von 4,3 bezw. 7,8 gr Gewicht bestimmt. Dieselben waren von Schlacke vollständig frei, ohne jede Poren und waren vorher durch Auskochen mit Salzsäure und Abschleifen auf der Schmirgelscheibe äusserlich sorgfältigst gereinigt worden. Die mit Hilfe der hydrostatischen Wage ausgeführten Bestimmungen ergeben folgende Werte:

I. Gewicht in Luft 4,3140 gr t=15°
» in Wasser 3,5980 gr
Auftrieb 0,7160 gr

II. Gewicht in Luft 7,8725 gr t=15°
» in Wasser 6,5655 gr
Auftrieb 1,3070 gr

Daraus berechnet sich das spezifische Gewicht, bezogen auf den luftleren Raum, d 15° C zu 1) **6,026**
2) **6,024.**

Bemerkt sei noch, dass die zur Bestimmung verwendeten Metallstücke von zwei ganz verschiedenen Versuchen herstammten.

Es weicht dieser Wert nicht unbeträchtlich von den früher gefundenen Zahlen ab:

Roscoe[2]) gibt das spezifische Gewicht des Vanadins d 15/15 zu 5,5 an.

Moissan[3]) findet für geschmolzenes Vanadin mit ca. 5% Kohlenstoff, d 20 = 5,8; Setterberg[4]), dessen Metall von grösserer Reinheit war und eventuell nur geringe Mengen

[1]) Zeitschr. f. El. Chem. 11/45.
[2]) Phyl. Transactions. 1869/679.
[3]) Compt. rend. 122/1301—2.
[4]) Of. Ak. St. 1882/10/13.

von Natrium oder Silicium enthalten konnte, fand die Werte: 5,866 und 5,875
für Vanadin in Form von mikroskopischen Krystallen.

Niob.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Niob wurde an mehreren Metallstücken ausgeführt, und zwar sowohl mit Hilfe der hydrostatischen Wage, als auch unter Anwendung des Muthmann'schen Pyknometers.

1. Niob in Luft	0,3078 gr	t=15° C.
» in Wasser	0,2711 gr	
Auftrieb	0,0367 gr	

Spezifisches Gewicht, bezogen auf den luftleeren Raum

$$d\ 15^0 = \mathbf{8{,}4000}$$

2. Pyknometer + Niob	19,3334 gr	t=19,8°
Pyknometer	10,8738 gr	
Niob	8,4596 gr	
Pyknom. + Niob + Wasser	28,3230 gr	
Pyknom. + Wasser	20,8686 gr	

Daraus spezifisches Gewicht, bezogen auf den luftleeren Raum

$$d\ 19{,}8^0 = \mathbf{8{,}431}$$

Zwei weitere Bestimmungen ergaben die Werte 8,260 und 8,225. Beim Zertrümmern der zu diesen Bestimmungen verwendeten Metallstücke zeigte sich jedoch, dass dieselben im Innern einige kleine Bläschen hatten. Aus diesem Grunde wurde das Material pulverisiert und die unter 2. angegebene Bestimmung im Pyknometer ausgeführt. Die beiden oben erwähnten Werte 8,400 und 8,431 dürften jedenfalls die zuverlässigeren sein. Vergleicht man diese Werte mit denen früherer Autoren, so ergibt sich, dass sie bedeutend höher sind, als die von Roscoe (1878) und Marignac (1868) gefundenen. Roscoe[1] fand d 15/15 = 7,06 und Marignac[2] erhielt für geglühtes Niob d = 7,37. Der Wert von 8,4 dürfte wohl dem wirklichen spezifischen Gewicht des reinen Niob's ziemlich nahe kommen.

[1]) Chem. News. 3725.
[2]) Börnstein und Landolt. Tabellen.

Tantal.

Die Bestimmung wurde ebenfalls mit der hydrostatischen Wage und mit Hilfe des Muthmann'schen Pyknometers ausgeführt, und zwar letzteres deshalb, weil der Regulus beim Zerschlagen im Innern einige Poren aufwies. Die Bestimmung mit der hydrostatischen Wage ergab den Wert 12,65.

Bestimmung im Pyknometer:

Pyknom. + Tantal	14,7699 gr	t 16°
Pyknom.	10,8739 gr	
Tantal	3,8960 gr	
Pyknom. + Wasser + Tantal .	24.4954 gr	
Pyknom. + Wasser	20,8686 gr	

Daraus berechnet sich das spezifische Gewicht des Tantals bezogen auf luftleeren Raum und 16° zu 14,491. Im Vergleich zu früheren Angaben kann dieser Wert als sehr hoch bezeichnet werden.

H. Rose[1]) fand für pulverförmiges Tantal die Werte 10,08—10,78, Moissan[2]) für geschmolzenes Tantal mit 0,5% Kohle d = 12.79. Recht gut stimmt mit meinem Werte der von W. Borchert[3]) im Laboratorium von Siemens & Halske-Charlottenburg, gefundene überein, nämlich d = 14.08 für ein Metall, welches aus Kaliumtantalfluorid reduziert worden war und 88,6% reines Tantal enthielt. Auffällig dagegen sind die von v. Pirani[4]) gefundenen Werte 16,64 und 16,5 für reines geschmolzenes Tantal bezw. Tantaldraht.

Aus den gefundenen spezifischen Gewichten berechnen sich folgende Atomvolumina:

Vanadin	= 8,50
Niob	= 11,14
Tantal	= 12,61

[1]) Moissan, Chimie minerale II/146.
[2]) Compt. rend. 134/212.
[3]) Siehe W. v. Bolton. Zeitschr. f. El. Chem. 11/48.
[4]) Zeitschr. f. El. Ch. 11/48.

Diese Werte sind natürlich beträchtlich niedriger als die, welche man früher aus den wesentlich kleineren spezifischen Gewichten ermittelte. Die neuen Werte, in die Kurve der Atomvolumina eingetragen, korrigieren diese nicht unwesentlich, und zwar erhält diese dadurch einen viel stetigeren Verlauf, als es bisher der Fall war.

5. Bestimmung der spezifischen Wärme.

Da die Metallmengen, welche zur Bestimmung der spezifischen Wärmen zur Verfügung standen, bei den einzelnen Metallen nur bis zu 50 gr betrugen, so musste man ein Kalorimeter verwenden, welches einen kleinen Wasserwert besass, also einen möglichst kleinen Apparat, der auch dann die Anwendung geringer Wassermengen zuliess Man konnte dann noch Temperaturerhöhungen bis zu 2^0 erwarten, wenn man etwa 100 gr Wasser verwendete. Für diesen Zweck hat sich die Verwendung eines vierwandigen Dewar'schen Gefässes von der Form eines Reagensglases, vorzüglich bewährt, und zwar nicht allein wegen der geringen Dimension des Apparates, sondern auch wegen der grossen Konstanz der Temperatur und der geringen Beeinflussung des Kalorimeterwassers durch äussere Wärme. Es genügte in den meisten Fällen, das Kalorimeter mit Wasser zu füllen, welches aus einer ca. 25 Liter enthaltenden Flasche, die sich dauernd in dem Versuchsraum befand, zu entnehmen, um schon nach ganz kurzer Zeit mit dem Versuch beginnen zu können. Das Dewar'sche Gefäss befand sich in einer Hülse aus Asbestpappe, und diese war mit Hilfe von Wolle in ein grosses Kalorimetergefäss eingebaut. Das Rühren geschah mit Hilfe eines Motors, und das Ablesen der Temperatur wurde wie bei allen ähnlichen Versuchen aus einer Entfernung von 4 m mittels eines Fernrohres ausgeführt, welches gestattete, $^1/_{100}{}^0$ des Thermometers in einer Länge von etwa $1^1/_2$ mm zur Darstellung zu bringen. Das Erwärmen der Metalle geschah in strömendem Wasserdampf, zu welchem Zweck ein eigener kleiner Apparat konstruiert wurde, der sich vorzüglich bewährte. Die Bestimmung des Wasserwertes wurde mit chemisch reinem Silber ausgeführt. Das Kalorimeter ent-

hielt stets 100 gr Wasser. Der Ausgleich der Temperatur erfolgte so rasch, (ca 10") dass eine Korrektur nicht angebracht werden konnte. Eine Reihe von genau durchgeführten Versuchen ergab die überraschende Tatsache, dass ein Wasserwert des Gefässes überhaupt nicht zu existieren scheint. Vier angestellte Versuche ergaben folgende sehr gut übereinstimmende Werte.

	I	II	III	IV
Silber angew.	50,0683 gr	50,0683 gr	50,0683 gr	50,0683 gr
Anf. Temp.	16,733°	15,600°	15,593°	15,558°
Korr. End. Temp	18,943°	17,871°	17,862°	17,810°
Differenz	2,210°	2,271°	2,269°	2,252°
Siedep. d. W.	98,53°	98,53°	98,53°	98,53°
Wasserwert	100,79	99,41	99,50	100,32

Mittel aus diesen 4 Versuchen:

$$W = 100{,}007$$

Zur Berechnung des Wasserwerts wurde die spezifische Wärme des Silbers zu 0,0559 — nach Bunsen — angenommen. Eine probeweise Bestimmung der spezifischen Wärme von chemisch reinem Kupfer ergab die Zahl 0,0783, ein Wert, welcher mit dem von Behn[1]) gefundenen zu 0,0796 recht gut übereinstimmt. Die Temperatur des siedenden Wassers wurde aus dem jeweiligen Barometerstand ermittelt. Die verwendete Menge Wasser betrug stets 100 gr.

Spezifische Wärme des Vanadins.

	I	II	III	IV
Vanad. angew.	19,5240 gr	19,5240 gr	19,5240 gr	19,5240 gr
Anf. Temp.	14,210°	15,174°	14,933°	15,040°
End. Temp.	16,181°	17.052°	16,680°	16,863°
Korrektur	+0,073°	+0,148°	+0,120°	+0,138°
Korr. Diff.	2,136°	2,026°	1,867°	1,961°
Siedep. d. W.	98,5°	98,5°	98,5°	98.5°
Spez. Wärme	0,1262	0,1279	0,1185	0,1232

Aus diesen Resultaten berechnet sich ein Mittelwert von **0,1240**, der mit dem theoretischen, aus der Atomwärme 6,4 zu 0,1255 berechneten, recht gut übereinstimmt. Aus

[1]) Börnstein und Landolt.

dem von mir gefundenen Wert berechnet sich die Atomwärme des Vanadins zu 6,324.

Spezifische Wärme des Niobs.

	I	II	III	IV
Niob angew.	14,8985 gr	24,5760 gr	24,2270 gr	23,995 gr
Anf. Temp.	16,018°	15,639°	16,013°	16,682°
End. Temp.	16,765°	17,021°	17,241°	17,875°
Korrektur	+0,015	—	+0,008	+0,020°
Korr. Diff.	0,762	1,382	1,236	1,213
Siedep. d. W.	98,4°	98,2°	98,2°	98,2°
Spez. Wärme	0,0520	0,0609	0,0630	0,0612

Aus den recht gut übereinstimmenden Resultaten der letzten drei Versuche ergibt sich für die spezifische Wärme des Niobs ein Mittelwert von **0,0617**. Die Atomwärme des Niobs berechnet sich hieraus zu 5,8.

Spezifische Wärme des Tantals.

Bei dem sehr hohen Atomgewichte des Tantals (182,8) war von vornherein zu erwarten, dass — die Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes vorausgesetzt — die spezifische Wärme des Tantals eine sehr geringe, und zwar nur etwa 0,03 sein müsste. Aus diesem Grunde konnte bei Anwendung von nicht mehr als 4 gr regulinischem Tantal (mit 0,5 % Eisen) eine Wassermenge von höchstens 25 gr im Kalorimeter verwendet werden, um eine Temperaturerhöhung von etwa $^1/_2{}^0$ zu erhalten. Die Versuche ergaben folgende Werte:

	I	II	III
Tantal angew.	4,108 gr	4,108 gr	4,108 gr
Anf. Temp.	14,233°	14,243°	14,235°
End. Temp.	14,715°	14,720°	14,710°
Korrektur	+0,006°	+0,010°	+0,014°
Korr. Diff.	0,488	0,487	0,489
Siedep. d. W.	98,5°	98,5°	98,5°
Spez. Wärme	0,0302	0,0301	0,0302

Aus den 3 Versuchen ergibt sich ein Mittelwert von **0,03017.** Der hieraus berechnete Wert für die Atomwärme des Tantals beträgt 5,545.

Wenn man den Eisengehalt von 0,5 % berücksichtigt, so ist die spezifische Wärme des Tantals, aus obigen Werten berechnet, **0,0346,** und daraus ergibt sich eine Atomwärme von 6,32. Werner von Bolton[1]) fand die spezifische Wärme des Tantals = 0,0365 und aus diesem Wert die Atomwärme = 6,64.

Die spezifischen Wärmen von Vanadin, Niob und Tantal, sowie die daraus berechneten Atomvolumina seien hier nochmals übersichtlich zusammengestellt und mit denjenigen der Elemente der Phosphorgruppe in unten stehende Tabelle eingereiht. Es geht daraus hervor, dass die metallische Untergruppe: Va, Nb und Ta recht gut dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgt, während dies bei der Hauptgruppe: P, As, Sb, Bi, nur in unvollkommener Weise der Fall ist

	Va	Nb	Ta	N (flüssig)	P (gelb)	P (rot)	As	Sb	Bi
Spez. Wärme	0,1240	0,0617	0,0346	0,43	0,189	0,1698	0,082	0,051	0,030
Atomwärme	6,3	5,8	6,32	6	5,9	5,24	6,9	6,1	6,2

H. Mache[2]) fand die spezifische Wärme des Vanadins zu 0,1153. Die daraus berechnete Atomwärme wäre 5,9.

VIII. Chemische Eigenschaften.

1. Verhalten gegen Sauerstoff.

a) Vanadin.

Vanadin in kompakten Stücken kann sogar vor dem Gebläse sehr stark erhitzt werden, ohne dass es verbrennt. Es bildet sich an der Oberfläche eine dünne Schicht geschmolzener Vanadinsäure, die das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Wird Vanadin in pulverförmigen Zustande an der Luft oder im Sauerstoffstrome erhitzt, so tritt bald Oxydation ein unter Bildung einer braunen geschmolzenen Masse. Ein momentanes Aufleuchten oder Verglühen tritt dabei nicht ein. Die Sauerztoffaufnahme

[1]) Zeitschrift f. El. Chem. 11. Jahrgang Nr. 3/48.

[2]) W. Ber. d. A. 1097/590.

findet nur sehr allmählich statt, und es gelingt selbst bei sehr langem Erhitzen auf höhere Temperatur und in reinem Sauerstoff nicht, das Vanadin vollständig in das Pentaoxyd überzuführen. Bei der Oxydation ensteht offenbar nicht allein Pentaoxyd, sondern es bilden sich auch niedrigere Oxyde, ($V_2 O_2$, $V_2 O_3$, $V_2 O_4$). Die weitere Oxydation der letzteren zum Pentaoxyde wird teilweise verhindert infolge der leichten Schmelzbarkeit des Pentoxydes, welches die niedrigeren Oxyde vor der Einwirkueg des Sauerstoffes schützt. Selbst wenn man feinst gepulvertes Vanadin in sehr dünner Schicht im Schiffchen erhitzt, erhält man nie eine Gewichtszunahme, welche der Bildung von Vanadinpentaoxyd entspricht. Erhitzt man dabei das Vanadinpulver in einem Porzellanschiffchen, so wird die Glasur desselben ziemlich stark angegriffen, und es bildet sich dabei eine schön zitronen- bis oranggelbe Substanz, welche durch Kochen mit Säuren und andauerndes Glühen an der Luft nicht verändert wird. Die gleiche Substanz in einer etwas dunkleren Nuance bildet sich auch beim Schmelzen von Vanadinpentaoxyd in Porzellangefässen. Es dürfte sich hier wohl um die Bildung eines Vanadinsilicides oder einer ähnlichen Substanz handeln.

Die Untersuchungen über diesen Körper sollen fortgesetzt werden.

Um die Bildung dieser gelben Substanz zu vermeiden, verwendete ich ein Schiffchen aus elektrisch geschmolzener Magnesia, welche sich gegenüber Vanadin und seinen Oxyden vollkommen indifferent verhält. Nichtsdestoweniger konnte auch hiebei eine quantitative Verbrennung zu Vanadinpentaoxyd nicht erreicht werden. Um die Versuche nicht auf allzulange Zeit ausdehnen zu müssen, empfiehlt es sich, nur geringe Mengen Substanz zur Anwendung zu bringen.

Verbrennung im Porzellanschiffchen:

Vanadin 0,1774 gr.

1	Tag	im Sauerstoff gegl.	0,0823 gr	Sauerstoff-Aufnahme	
2	Tage	» »	»	0,0853 gr	» »
3	»	» »	»	0,0853 gr	» »

Nach dem zweiten Tage war also die Sauerstoffaufnahme

beendigt. Es berechnet sich daraus die Bildung eines Oxydes, welches ziemlich genau der Formel V_2O_3 entspricht. (V : O = 2,000 : 3,005. Dies ist jedoch nicht das Oxydationsprodukt, welches der höchsten Sauerstoff-Aufnahme, die beim Erhitzen erreicht werden kann, entspräche, wie folgender Versuch beweist:

Vanadin		0,0366 gr		
Sauerstoffaufn.	nach 1 Tag	0,0050 gr	schwache	Rotglut
»	» 2 Tagen	0,0225 gr	gest.	Temp.
»	» 3 »	0,0235 gr	helle	Rotglut
»	» 4 »	0,0242 gr	»	»

Daraus berechnet sich ein Oxyd, welches etwas mehr Sauerstoff enthält als der Formel V_2O_4 entspricht.

Auch bei diesem Versuch, welcher natürlich im Verbrennungsofen ausgeführt wurde, war die Bildung des gelben Silicides in starkem Masse aufgetreten.

Dieser Versuch beweist, dass die Oxydation des Vanadins erst bei Rotglut eine lebhafte ist, und dass die Sauerstoffaufnahme scheinbar eine Funktion der Temperatur ist, in der Weise, dass bei steigender Temperatur grössere Mengen von Sauerstoff anfgenommen werden.

Versuch im Magnesiaschiffchen:

Vanadin	0,1118 gr
1 Tag Sauerstoffaufnahme	0,0704 gr
2 Tage » »	0,0736 gr
3 »	konstant.

Das Erhitzen wurde gleich mit der höchstmöglichsten Temperatur begonnen. Auch in diesem Falle ist, wie man sieht, nur ein Oxyd gebildet worden, welches nur etwas mehr Sauerstoff enthält, als der Formel V_2O_4 entspricht. Das gebildete Oxyd ist indessen nicht das Vanadintetraoxyd, wie man sich durch einige qualitative Prüfungen, welche die Anwesenheit von Vanadinpentaoxyd ergaben, leicht überzeugen kann. Wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugte, ist die Vanadinsäure innerhalb der Temperaturen, welche im Verbrennungsofen angewendet wurden, vollkommen beständig und zeigt keine Neigung,

in niedere Oxyde überzugehen. Nach dem Ergebnis der obigen Versuche ist es wohl nicht gut möglich, die Analyse des Vanadinmetalles im Sauerstoffstrom durch Bestimmung der Gewichtszunahme, auszuführen.

Setterberg[1]) hat seinerzeit diesen Weg beschritten und dabei trotzdem konstatieren können, dass sein pulverförmiges Metall einen Gehalt von 99% Vanadin habe.

Niob.

Das metallische Niob verbrennt im Sauerstoffstrom schon bei mässiger Rotglut unter intensivem Aufglühen zu einem schwach gelb gefärbten lockeren Pulver. Da das bei der Oxydation gebildete Oxyd unschmelzbar ist, so findet die Sauerstoffaufnahme in kürzerer Zeit statt, als dies beim Vanadin der Fall ist. Man könnte vermuten, dass die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme durch einfaches Glühen des pulverförmigen Niobs im Porzellantiegel vorgenommen werden konnte. Es wurde indessen dabei nur eine Sauerstoffaufnahme erzielt, die einem Verhältnis von 2 Atomen Niob zu 3,9 Atomen Sauerstoff entspricht, weshalb wieder darauf zurückgegriffen wurde, das Niob in einem Porzellanschiffchen in reinem Sauerstoff zu glühen. Da das Verbrennungsprodukt die Porzellanglasur nicht angreift, so konnte von der Verwendung von Magnesiaschiffchen abgesehen werden. Bei diesem Versuche stellte sich heraus; dass die Sauerstoffaufnahme wesentlich mehr von der Feinheit des Metallpulvers, als von der Höhe der angewandten Temperatur abhängig ist.

Es ergaben sich bei mehreren Versuchsreihen, die einige Wochen lang durchgeführt wurden, folgende Werte:

	I	II	III	IV
Angewandtes Niob gr	0,0697	0,1350	0,0418	0,1285
Sauerstofaufnahme gr	0,0278	0,0550	0,0175	0,0543
Niob Sauerstoff	2:4,70	2:4,78	2:4,93	2:4,97

Die Temperatur war bei den Versuchen III und IV

[1]) Of. Ak. Std. 1852/10/13.

etwas höher als bei I und II. Es findet also bei genügend hoher Temperatur eine Sauerstoffaufnahme statt, welche fast der theoretischen entspricht. Der geringe Fehlbetrag konnte entweder auf die Bindung von Stickstoff [1]) oder aber auf blosse Versuchsfehler zurückzuführen sein. Das Letztere ist das wahrscheinlichere, weil es nicht möglich war, in dem Verbrennungsprodukte auch nur Spuren von Stickstoff nachzuweisen.

Tantal.

Tantal verhält sich gegen Sauerstoff ganz ähnlich wie Niob. Es verbrennt ebenfalls schon bei ziemlich niedriger Temperatur. Bei der Verbrennung entsteht Tantalpentaoxyd, welches, wenn vollständig eisenfrei, nahezu rein weiss ist. Enthält dasselbe auch nur geringe Spuren von Eisen, so ist es mehr oder weniger braun gefärbt; doch gelingt es leicht, durch Reduktion im Wasserstoffstrom und nachheriges Auskochen mit Salzsäure das Eisen zu entfernen. Die zurückbleibende Tantalsäure besitzt dann eine weisse Farbe

Die Oxydation geht bei Anwesenheit hinreichender Mengen Sauerstoff fast momentan von statten, besonders dann, wenn das Tantal in fein pulverisiertem Zustande vorliegt und rasch auf Rotglut erhitzt wird. Das Tantal glüht dabei intensiv auf Die Sauerstoffaufnahme findet jedoch auch schon bei niedrigerer Temperatur statt, ohne dass dabei ein Aufglühen eintritt, und zwar bei beginnender Rotglut; es gelingt dabei aber nicht, das Tantal vollständig zu oxydieren.

Angew. Tantal:	1. 0,3194 gr	2. 0,1162 gr
Sauerst. aufgen.	0,0732 gr	0,0260 gr
Tantal: Sauerst.	2:5,24	2:5,12

Diese etwas zu hohen Verhältniszahlen sind zum Teil auf den Gehalt an Eisen zurückzuführen. Reduziert man das Oxydationsprodukt mit Wasserstoff, löst das Eisen durch Kochen mit Salzsäure und bestimmt dann die Sauerstoffaufnahme durch Wägen, so reduziert sich diese auf 4,95.

Das zu diesem Versuche verwendete Tantal war mit

[1]) Ann. 337/385.

einem etwas eisenhaltigen Mischmetall hergestellt worden, womit sich also der Gehalt an Eisen erklärt.

2. Bestimmung der Verbrennungswärmen

Die Bildungswärme der Pentaoxyde aus den entsprechenden Metallen ist eine positive. Dieselbe wurde durch zahlreiche Versuche ermittelt, und zwar in der Weise, dass man die feingepulverten Metalle in Chamotteschälchen brachte und dann ganz analog verfuhr, wie bei der Brennwertbestimmung des Mischmetalls. Die Metalle verbrennen mit grosser Heftigkeit, und der Reaktionsverlauf ist derartig rasch, dass die Wärmekonzentration immer ausreichte, um den Boden des Chamotteschälchens duchzuschmelzen, sodass die geschmolzenen Pentaoxyde auf den Boden der Bombe herabtropften. Man schützt diesen infolgedessen durch eine dünne Schicht des entsprechenden Oxydes. Die Wände der Bombe waren meist mit einem starken Anflug von Pentaoxyd bedeckt. Das Vanadin verbrannte zu brauner geschmolzener Vanadinsäure, Niob gab rein weisse Niobsäure, während die entstandene Tantalsäure infolge des geringen Eisengehaltes einen Stich ins Gelbe zeigte.

Die bei den Versuchen ermittelten Zahlenwerte sind aus folgenden Tabellen zu entnehmen.

Verbrennungswärme von Vanadin.

	I	II	III	IV
Vanadinmet.	1,4500 gr	1,0000 gr	0,9539 gr	1,7424 gr
Anf. Temp.	14,119°	14,359°	14,292°	15,340°
Korr. End. Temp.	15,768°	15,490°	15,389°	17,390°
Temp. Diff.	1,649°	1,131°	1,097°	1,950°
Wasserw. d. Kal. Wass.	2300 gr	2300 gr	2300 gr	2300 gr
» » Kalorim.	421,4 gr	421,4 gr	421,4 gr	421,4 gr
Ges. Wasserw.	2721,4 gr	2721,4 gr	2721,4 gr	2721,4 gr
Wärmeentw.	4487,59 cal	3077,9 cal	2985,3 cal	5306,7 cal
» aus d. Eisendr.	40,0 cal	27 cal	40 cal	40 cal
Wärme aus Vanadin	4447,59 cal	3050,9 cal	2945,3 cal	5266,7 cal
Verbr. W. d. Vanad.	3067,3 cal	3050,9 cal	3087,8 cal	3022,7 cal

Mittelwert: 3057,2 cal

Verbrennungswärme pro 1 Aequivalent:

31,303 Kal.

Verbrennungswärme des Niobs.

	I	II	III
Niobmetall.	1,8858 gr	1,4915 gr	2,0780 gr
Anf. Temp.	14,278°	14,285°	14,260°
Korr. End. Temp.	15,978°	15,560°	16,044°
Temp. Diff.	1,700°	1,275°	1,784°
Wasserw. d. Kalw.	2300 gr	2300 gr	2300 gr
» » Kalorim.	421,4 gr	421,4 gr	421,4 gr
Ges. Wasserwert	2721,4 gr	2721,4 gr	2721,4 gr
Wärmeentwickl.	4626,38 cal	3469,8 cal	4854,9 cal
» aus d. Eisendr.	40 cal	30 cal	30 cal
» aus Niob	4586,38 cal	3439,8 cal	4824,9 cal
Verbr.-W. d. Niobs	2421,4 cal	2306,3 cal	2322,0 cal

Mittel aus den 3 Versuchen: **2350,0 cal,**
pro Aequivalent 44,133 Kal.

Verbrennungswärme des Tantals.

	I	II	III
Tantalmetall	3,6880 gr	3,1480 gr	3,9100 gr
Anf. Temp.	15,687°	14,614°	15,748°
Korr. End. Temp.	16,775°	15,652°	16,956°
Temp. Diff.	1,088°	1,038°	1,208°
Wasserw. d. Kal. W.	2300 gr	2300 gr	2300 gr
» » Kolorim.	421,4 gr	421,4 gr	421,4 gr
Ges. Wasserwert	2721,4 gr	2721,4 gr	2721,4 gr
Wärmeentwickl.	2960,9 cal	2824,8 cal	3287,5 cal
» aus d. Eisend.	25 cal	40 cal	30 cal
» aus Tantal	2935,9 cal	2784,8 cal	3257,5 cal
Verbr.-Wärme d. Tantals	796,0 cal	884,6 cal	833,1 cal

Mittelwert: 837,9 cal.

Verbrennungswärme pro 1 Aequivalent: 30,80 Kal.

Die Verbrennungswärme des Niobs ist also die höchste der drei Metalle, und es muss einigermassen auffallen, dass die Bildungswärme des Niobpentaoxydes in der Gruppe ein Maximum darstellt, während die übrigen Eigenschaften, besonders die physikalischen, funktionale Aenderungen darstellen. Es scheint aber, dass in Bezug auf die Verbrennungswärme derartige Gesichtspunkte nicht massgebend sind, und zwar deshalb, weil bei mehreren Gruppen des peri-

odische Systems ein ganz ähnliches Ansteigen der Bildungswärmen gegen die Mitte der Periode zu vorhanden ist. Es folgt dies aus folgenden kleinen Tabellen.

Bildungswärmen der Pentaoxyde der Stickstoffgruppe.

N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5
33,3 cal	365,2 cal	219,0 cal	ca 220 cal

Diese Erscheinung ist auf die mittleren Gruppen des periodischen Systems beschränkt. Bei den Gruppen, die sich am Anfang und am Ende des Systems befinden, also bei den Gruppen, in welchen sich nur ausgesprochene Metalle oder Nichtmetalle befinden, ist eine mit dem Atomgewicht fortschreitende Bildungswärme vorhanden z. B.

Bildungswärme der Alkalioxyde.

Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O
141,2 cal	109,5 cal	98,2 cal	95,5 cal

3. Verhalten gegen Wasserstoff.

Das Verhalten von Vanadin, Niob und Tantal gegen Wasserstoff wurde in der Weise untersucht, dass man die feingepulverten Metalle im Verbrennungsofen in Porzellanschiffchen erhitzte, wobei das Rohr von einem stetigen Strom reinen Wasserstoff durchstrichen wurde. Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure erzeugt und durch vorgelegte Flaschen mit Schwefelsäure, saurem Permanganat, Kupfersulfat, Pyrogallol, zwei weitere Flaschen mit Schwefelsäure und eine Röhre mit Natronkalk, gereinigt.

Die gasanalystische Untersuchung desselben liess keinerlei Verunreinigungen erkennen. Die drei Metalle reagieren nur verhältnismässig schwach mit Wasserstoff. Eine Flammenerscheinung tritt hiebei nicht auf. Die Wasserstoffverbindungen sind schwarze, lockere Pulver, welche an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur absolut beständig sind, und die auch mit kochendem Wasser nicht reagieren. Kochende Salzsäure wirkt ebenfalls nicht ein; beim Abrauchen mit konz. Schwefelsäure dagegen, werden

sie oxydiert. (Kochende) Salpetersäure löst Vanadinhydrid sehr stürmisch auf, wirkt jedoch auf die Hydride von Niob und Tantal scheinbar nicht ein.

Vanadinwasserstoff:

		I	II	III
Vanadium angew.		0,3916 gr	0,1486 gr	0,0770 gr
Gewichtszunahme in gr	10 Std.	0,0300= 7,7 %	0,0252=17,0%	0,0109=14,2 %
	15 Std.	0,0392=10,0 %	konst.	0,0119=15,4 %
	20 Std.	0,0544=13,89%		0,0122=15,84%
		konst.		konst.

Bei Versuch II war die Temperatur eine höhere als bei I und III.

Das Aequivalent-Verhältnis von Vanadin zu Wasserstoff berechnet sich aus diesen Versuchen folgendermassen:

Va.:H. I. 1 : 7,04
II. 1 : 8,11
III. 1 : 8,95

Wie man sieht, geht die Wasserstoffaufnahme nur äusserst langsam vor sich, und es dürfte daher bei Anwendung der grössten Vorsicht kaum möglich sein, den Sauerstoff vollständig auszuschliessen.

Bei der langen Versuchsdauer (bis 25 Std.) mischt sich dem Wasserstoff infolge Diffusion und kleinerer Undichtheiten, sicherlich soviel Sauerstoff bei, dass Oxydation nicht zu vermeiden ist. Die bei den obigen Versuchen konstatierten Gewichtszunahmen dürften jedenfalls zu hoch liegen. Einigermassen sichere Zahlen könnte man nur dadurch erreichen, dass man den Wasserstoff im Hydrid nicht aus der Gewichtszunahme ermittelt, sondern ihn durch Oxydation im Sauerstoffstrome zu Wasser verbrennt und dieses im Chlorcalciumrohr zur Wägung bringt. Dahin abzielende Versuche waren indessen mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Es zeigte sich sofort, dass die Oxydation im Sauerstoffstrom so heftig vor sich geht, dass an eine quantitative Verbrennung des Wasserstoffs nicht zu denken ist. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wurde

nun möglichst vorsichtig erhitzt, doch zeigte sich, dass der Wasserstoff zum grössten Teil schon flüchtig geht, solange die Temperatur, die zur Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff notwendig ist, noch nicht erreicht ist. Der freie Wasserstoff geht also durch das System hindurch, ohne gebunden zu werden. Es erwies sich also als notwendig, den Wasserstoff noch vor dem Eintritt in die Chlorcalciumröhre zu verbrennen. Versuche, dieses Ziel durch Ueberleiten des Gasgemenges über erhitzten Platinschwamm zu erreichen, scheiterten daran, dass die Zersetzung des Hydrides zu plötzlich erfolgt, wobei einesteils ein explosives Gasgemenge entsteht, während zum andern Teil Wasserstoff nicht genügende Mengen Sauerstoff vorfindet und dann unverbrannt durch die Chlorcaliumröhre geht. Nichtsdestoweniger gelang es bei einem Versuch durch sehr vorsichtiges Erhitzen, 65% der vorher konstatierten Gewichtszunahme des Vanadins in Form von Wasser zur Absorption zu bringen. Obgleich es wenig wahrscheinlich ist, dass bei diesem Versuch sämtlicher entwickelte Wasserstoff vollkommen verbrannt, bezw. das Wasser vollständig absorbiert wurde, so zeigt er doch immerhin, dass von der Gewichtszunahme des Vanadins im Wasserstoffstrom mindestens $^2/_3$ aus Wasserstoff bestehen. Allein durch diese Beobachtung wird die von Roscoe[1]) aufgestellte Behauptung, der Vanadinwasserstoff enthalte nur 1,05% Wasserstoff, widerlegt; denn das hier in Rede stehende Produkt enthielt nach obigem Befunde mindestens 10% Wasserstoff. Roscoe[1]) gibt ferner an, dass das Vanadinhydrid an der Luft selbstentzündlich sei. Ich kann dies nicht bestätigen. — Um für die genaueren Untersuchungen dieses Verhaltens, Vanadinwasserstoff zu erhalten, der möglichst frei von Oxydationsprodukten des Vanadins ist, wurde die Erhitzung des Vanadins im Wasserstoffstrom bei einer höheren Temperatur als bisher ausgeführt. Es konnte erwartet werden, dass bei Temperaturen bis zu 1300° die Wasserstoffaufnahme sich rascher vollziehe als im gewöhnlichen Verbrennungsofen bei etwa 800° und dass infolge des kürzeren Zeitaufwandes auch

[1]) Ann. Chem. pharm. Suppl. VII/70.

die Oxydation so zurückgedrängt werden könnte, dass sie sich wenig geltend machte. Man musste alsdann im Porzellanrohr arbeiten und die Erhitzung in einem elektrischen Widerstandsofen vornehmen. Zunächst wurde bei 1000° gearbeitet. Dabei zeigte sich leider, dass die verwendeten Porzellanschiffchen, (Platinschiffchen konnten nicht in Betracht kommen) sehr stark angegriffen wurden, und dass sie mit dem Porzellanrohre teilweise verschmolzen. Zwischenlegen von Platinblechen verbesserte die Sache nicht wesentlich. Man musste also zu schwerst schmelzbaren Berliner Porzellanröhren und Schiffchen greifen. Diese haben sich auch im weiteren Verlauf bis zu Temperaturen von 1300° vorzüglich bewährt. Die Porzellanröhre, in welcher sich die Schiffchen befanden, wurde in den Widerstandsofen eingefügt und mit Asbestschnur eingedichtet. Die Enden des Rohres müssen dabei mindestens 30 cm beiderseits über den Ofen herausragen um ein Anschmelzen oder eine Verbrennung der Stopfen infolge Strahlung zu verhindern. Zur Herstellung des Wasserstoffes wurde in diesem Falle ein besonders grosser Apparat verwendet, dessen einmalige Füllung länger als eine Woche ununterbrochen zu arbeiten gestattete. Der Druck betrug reichlich einen Meter Flüssigkeitssäule. Die Regulierung des Wasserstoffstromes geschah lediglich durch einen Quetschhahn am Ende des ganzen Apparates, also hinter den angeschalteten Sicherheitsflaschen. Damit war natürlich erreicht, dass geringe Undichtheiten des Apparates einen Wasserstoffverlust zur Folge hatten, einem Eintreten von Luft somit vorgebeugt war. Zu allem Ueberfluss schaltete man nach sämtlichen oben erwähnten Reinigungsapparaten noch eine Verbrennungsröhre mit Eisen und Kupferspähnen vor, um jede Spur von Sauerstoff aus dem Wasserstoff zu entfernen, bezw. als Wasser zu binden.

Die bei diesem Versuche ermittelten Zahlenwerte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Schiffchen	5,9351 gr
Schiffchen + Vanadin	6,1823 gr
Vanadin	0,2472 gr

Zeit in Stunden	Temperatur	Gewicht	Gewichtszunahme in % ds. angew. Metalls
11	1000°	6,1974 gr	6,1 %
12	»	6,2060 »	9,5 %
12	»	6,2124 »	12,2 %
7	»	6,2176 »	14,2 %
6	1200°	6,2180 »	14,4 %
6	»	6,2186 »	14,7 %
6	»	6,2210 »	15,5 %
4	1300°	6,2219 »	16,0 %
4	»	6,2221 »	16,1 %
Sa. 68 Std.			

Gewichtszunahme: 6,2221 gr
— 6,1823 gr
0,0398 gr =
16,10% des angewandten Metalls

Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes wurde in der Weise vorgenommen, dass man die Substanz in einem Verbrennungsrohr mit Sauerstoff erhitzte, das erhaltene Gasgemenge über Kupferoxyd und wenig Platinquarz und dann durch ein Chlorcalciumrohr schickte. Hinter diesem befand sich eine Kapillare mit einer etwa 10 cm langen Schicht von Palladiumasbest, ein weiteres Chlorcalciumrohr, ein Kölbchen mit konzentrierter Schwefelsäure und schliesslich ein Chlorcalciumschutzrohr.

Zur Bestimmung wurde das nach obigem Versuch bei 1300° erhaltene Hydrid verwendet.

Dieselbe ergab folgenden Wert:

	Gewichtszunahme:
1. Chlorcalciumrohr . .	0,3135 gr
2. » . .	0,0343 gr
Schwefelsäurekölbchen	0,0007 gr
Wasser	0,3485 gr

Daraus berechnen sich 0,0387 gr Wasserstoff.

Es wurde sonach eine etwas geringere Menge Wasserstoff gefunden, als die Gewichtszunahme ergeben hatte. Die Uebereinstimmung der beiden Werte muss nichtdesto-

weniger als eine befriedigende angesehen werden, wenn man bedenkt, wie ausserordentlich lange (68 Std.) die Erhitzung vorgenommen werden musste, um eine Konstanz zu erreichen, und die Wasserstoffbestimmung im Verbrennungsrohre nicht allzu genau ausfallen kann.

Die ziemlich gute Uebereinstimmung der Wasserstoffaufnahme bei diesem Versuch, mit denen im gewöhnlichen Verbrennungsofen gestattet wohl den Rückschluss, dass auch dort die Gewichtszunahme lediglich auf der Aufnahme von Wasserstoff beruhe.

Die Darstellung des Niobwasserstoffs geschah nach derselben Methode, wie die des Vanadinwasserstoffs, und ebenfalls des Tantalwasserstoffs.

Niobwasserstoff:

	I	II	III	IV
Niob angew.	0,2129 gr	0,5591 gr	0,3667 gr	0,2692 gr
Wasserstoffaufn.	5^h 0,0147 gr	—	—	—
» »	10^h 0,0154 gr	0,0279 gr	0,0272 gr	0,0208 gr
» »	15^h konst.	0,0422 gr	0,0283 gr	konst.
» »	20^h	konst.	konst.	

Im Falle des Niobwasserstoffs wurde auf eine quantitative Betimmung des Wasserstoffs verzichtet, weil die beim Vanadin und beim Tantal ausgeführten Verbrennungen des Wasserstoffs eine genügende Uebereinstimmung mit den im Verbrennungsrohr konstatierten Gewichtsaufnahmen ergeben hatten.

Tantalwasserstoff.

Das Tantal nimmt, im Wasserstoff erhitzt, denselben noch träger auf als Vanadin und Niob. Das gebildete Produkt ist ein sammtschwarzes Pulver, weches in seinen Eigenschaften mit dem Niobwasserstoff übereinstimmt.

Schiffchen + Tantal	5,0482 gr
Schiffchen . . .	4,6308 gr
Tatalal	0,4174 gr

Zeit in Stunden	Temperatur	Gewicht	Gewichtszunahme in % ds. angew. Metalls
2	1000°	5,0525 gr	1,0 %
2	»	5,0544 »	1,5 %
12	»	5,0572 »	2,1 %
7	»	5,0634 »	
6	1200°	5,0666 »	
6	»	5,0702 »	
6	»	5,0748 »	
4	1300°	5,0768 »	
4	»	5,0770 »	
49			

Gewichtszunahme: 5,0770 gr
— 5,0482 gr
0,0288 gr

Daraus berechnet sich ein Aequivalentverhältnis von Tantal: Wasserstoff 1 : 12,5. Die Verbrennung des vom Tantal aufgenommenen Wasserstoffes lieferte bei der Analyse, welche genau wie die des Vanadinhydrides vorgenommen wurde, fogenden Wert:

Tantalhydrid: 0,4464

	Gewichtszunahme
1. Chlorcalciumrohr . .	0,2009 gr
2. » . .	0,0094 gr
Schwefelsäurekölbchen	0,0004 gr
Wasser gefund.	0,2512 gr

Daraus Wasserstoff: 0,0279 gr, gegenüber einer Gewichtszunahme von 0,0288 gr des Tantals im Wasserstoff. Der sehr hohe Wasserstoffgehalt des Tantalwasserstoffs lässt darauf schliessen, dass wir es hier nicht mit einer Verbindung zu tun haben, sondern dass das Tantal imstande ist, Wasserstoff auf seiner Oberfläche zu verdichten oder den Wasserstoff auflöst. Damit erklärt sich auch die Leichtigkeit der Abgabe von freiem Wasserstoff beim Erwärmen. Warscheinlich dürfte es sich um Tantalwasserstoff handeln, welcher auf seiner Oberfläche Wasserstoff zu occludieren vermag[1]).

[1]) Zeitschr. f. El. Ch. 11/48.

4 Verhalten gegen Stickstoff.

Vanadin, Niob, und Tantal reagieren mit Stickstoff bei Rotglut unter Bildung von sammtschwarzen, pulverförmigen Körpern. Die Reaktion ist eine sehr träge, und es dauert ausserordentlich lange, bis eine Gewichtskonstanz beim Glühen des Metalls im Stickstoffstrome eingetreten ist. Bei Anwendung von ungefähr 100 mgr. Metall muss man 20—25 Stunden erhitzen. Der zu diesen Versuchen angewandte Stickstoff wurde aus Natriumnitrit und Ammoniumchlorid hergestellt, mit saurem Ferrosulfat und mit konz. Schwefelsäure gewaschen und getrocknet und dann zur vollständigen Entfernung von Sauerstoff und Stickoxyden über glühenden Eisendraht und glühende Kupferspiralen geleitet. Eine am Ende des Systems entnommene Probe ergab Abwesenheit von Sauerstoff und Stickoxyden.

Es ist dieses komplizierte Verfahren nötig, wenn man einigermassen brauchbare Werte erhalten will.

Die Versuche wurden in gleicher Weise ausgeführt, wie dies bei den Wasserstoffverbindungen der Fall war.

Die Stickstoffaufnahme beginnt bei den drei Metallen schon bei dunkler Rotglut, ist aber hier noch sehr gering. Bei starker Rotglut erfolgt die Aufnahme ungleich kräftiger, ist aber immerhin noch eine recht langsame. Ein Aufglühen konnte hiebei niemals beobachtet werden. Die auf diese Weise erhaltenen Nitride verändern sich beim Liegen an der Luft nicht.

Wasser und Salzsäure wirken selbst beim Kochen in keiner Weise ein. Salpetersäure löst Vanadinnitrid schon in der Kälte sehr leicht, während Niob- und Tantalnidrid nicht angegriffen werden. Konz. Schwefelsäure löst Vanadinnidrid langsam auf, die Nitride von Niob und Tantal verhalten sich jedoch wieder indifferent.

Es scheint demnach, dass diese Stickstoffverbindungen nur von denjenigen Säuren angegriffen werden, die auch imstande sind, das entsprechende Metall selbst zu lösen.

Auch gegen Alkalien sind sie merkwürdig beständig: Beim Kochen mit Kalilauge werden sie nicht angegriffen: man muss sie vielmehr mit Aetzkali schmelzen,

wenn man eine Zersetzung herbeiführen will Hiebei wird Ammoniak frei. Beim Erhitzen an der Luft werden Niob- und Tantalnidrid unter Aufglühen oxydiert, während das Vanadinnitrid hiebei nicht aufglüht. Bei der Oxydation bilden sich stets die entsprechenden Pentaoxyde.

Vanadinnitrid.

	I	II	III	IV	V
Vanad. angew.	0,0428 gr	0,2500 gr	0,0760 gr	0,1838 gr	0,1844 gr
Stickst. Aufn. n. 5h	0,0020 »	0,0193 »	—	—	—
10h	0,0044 »	0,0224 »	0,0076 »	0,0220 »	0,0228 »
15h	0,0060 »	0,0320 »	0,0096 »	0,0225 »	0,0240 »
20h	0,0060 »	0,0340 »	0,0104 »	0,0248 »	0,0250 »
25h	—	0,0340 »	0,0104 »	0,0250 »	0,0254 »
30h	—	—	—	0,0250 »	0,0254 »
V : N	2 : 1,22	2 : 0,99	2 : 1,02	2 : 0,998	2 : 1,004

Mittel der fünf Versuche: V : N = 2, : 1,05.

Daraus ergibt sich mit ziemlicher Genauigkeit für das Vanadinnitrid die Formel V_2N. Diese Verbindung ist bisher noch nicht bekannt gewesen. Roscoe[1]) stellte seinerzeit die beiden Nitride von der Formel VN u. VN_2 dar, indem er Ammoniak über Vanadyltrichlorid leitete, das erhaltene Vanadinoxychlorid solange erhitzte, bis aller Salmiak entfernt war und dann bei Weissglut Ammoniak darüber leitete. Da keine näheren Angaben über die Art der Ausführung einer Analyse vorliegen, so ist die Existenz dieser Verbindungen nicht sicher festgestellt, wenn nicht gar zweifelhaft.

Niobnitrid.

	I	II
Niob angew.	0,0650 gr	0,2668 gr
Stickst.-Aufn. n. 5h	0,0036 »	0,0098 »
10h	0,0098 »	0,0132 »
15h	0,0122 »	0,0226 »
20h	0,0150 »	0,0268 »
25h	0,0172 »	0,0684 »
30h	0,0172 »	0,0684 »
Nb. : N.	**3 : 5,32**	**3 : 5,01**

[1]) Berl. Ak. Ber. 1859/12.

Mittel der zwei Versuche Nb.:N = 2:5,16. Roscoe[1]) hatte Niobnitrid auf analoge Weise wie das Vanadinnitrid dargestellt und gibt dafür die Formel Nb. N. an.

Tantalnitrid.

Tantal angew. . .		0,2110 gr
Stickst.-Aufn. n.	10h	0,0138 gr
	15h	0,0296 gr

Ta:N. — 1:2,25.

Diese mit den Angaben früherer Autoren (siehe oben) ziemlich schlecht übereinstimmenden Resultate führten mich auf die Idee, dass infolge des langen Verweilens im Stickstoffstrome, durch Anwesenheit selbst geringer Mengen von Sauerstoff, Oxydbildung nebenher stattgefunden hatte; bei dem tagelangen Glühen im Verbrennungsrohre war es immerhin möglich, dass durch Difussion an den Verbindungsstellen der Waschapparate etc., oder durch Spuren von Sauerstoff, welcher vielleicht aus dem Stickstoff nicht vollständig entfernt werden konnte, eine so grosse Oxydation stattgefunden hatte, dass sie ins Gewicht fallen konnte. Es war daher nötig, den Stickstoff des Nitrides quantitativ zu bestimmen, um sich zu überzeugen, ob diese Bestimmung indentisch war mit der Gewichtszunahme des Metalles beim Glühen im Stickstoffstrome. Konnte eine Gleichheit dieser beiden Werte konstatiert werden, so durfte man annehmen, dass bei den anderen Versuchen, die unter genau den gleichen Umständen ausgeführt worden waren, die Gewichtszunahme ebenfalls lediglich auf die Aufnahme von Stickstoff zurückzuführen sein müsste. Zu diesem Zwecke wurde wiederum Niob- und auch Tantalnitrid frisch dargestellt und der Stickstoffgehalt des ersteren quantitativ ermittelt. Die Nitride wurden in der Weise gewonnen, dass man die bereits oben beschriebene Apparatur im grossen und ganzen beibehielt, an Stelle des Verbrennungsofens und des Glasrohres aber einen Platinfolienofen von Heräus verwendete, in welchem sich eine innen glasierte Porzellanröhre befand, die die Metalle in einem Schiffchen aufzunehmen hatte. Um ein Anschmelzen der Schiffchen zu verhindern, wurden

[1]) Berl. Ac. Ber. 1859/12.

dieselben mit starkem Platindraht umwickelt. Die Verwendung des Porzellanrohres gewährte eines Teils den Vorteil der Anwendung höherer Temperaturen, andern Teils konnte in dem Rohr ein kleiner Ueberdruck aufrecht erhalten werden, dadurch dass man die Regulierung des Stickstoffstromes am Schlusse des Systems durch einen Quetschhahn bewirkte. Damit war die Möglichkeit des Hereindiffundierens von Luft wohl ausgeschlossen; ausserdem wurden wie schon bei früheren Versuchen hinter dem Rohr noch zwei mit Stickstiff gefüllte Flaschen angeschaltet. Die Temperatur wurde mit Hilfe eine Thermoelementes von Le Chatelier ermittelt.

Bei Temperaturen von über 1200° war leider nach längerer Zeit ein Anschmelzen des Platindrahtes an das Schiffchen sowie an die Glasur des Rohres eingetreten und der Versuch somit misslungen. Immerhin war innerhalb der ersten Zeit, nach welcher eine Wägung ausgeführt werden konnte, die Einrichtung noch annähernd intakt, und man erhielt folgenden Wert:

Temp.; 1300°; Niob angew.: 0,2523 gr;
Stickstoff aufgen. 0,0325 gr = 12,9%:

Die Stickstoffaufnahme erfolgt also, wie man hieraus ersehen kann, bei einer Temperatur von 1300° in geringerer Menge als bei Rotglut: es müsste denn sein, dass die Bildung des Niobnitrides lediglich von der Einwirkungsdauer des Stickstoffes, nicht aber von der Temperatur abhängt.

Da momentan Porzellanrohre und Schiffchen, welche Temperaturen von 1200 bis 1300 Grad dauernd aushielten, nicht vorhanden waren, so wurde der nächste Versuch bei 1000° ausgeführt, und es ergaben sich folgende Zahlen:

»Niob« im Widerstandsofen bei 1000°
Niob angew.: 0,2900 gr.

Zeit	Gew. des Nitrides	Gew. des Stickstoffes	% Metall
7 Std.	0,3296 gr	0,0396 gr	13,6
15 »	0,3406 »	0,0506 »	17,4
23 »	0,3476 »	0,0576 »	19,6
31 »	0,3504 »	0,0604 »	20,8

»Tantal« im Widerstandsofen bei 1000°
Tantal angew.: 0,3390 gr.

Zeit	Gew. des Nitrides	Stick-St.	% Metall
7 Std.	0,3850 gr	0,0460 gr	13,6
15 »	0,3906 »	0,0516 »	15,2
23 »	0,3916 »	0,0526 »	15,5
31 »	0,3976 »	0,0586 »	17,3

Auch dieser Versuch enthält wiederum eine Bestätigung der obigen Behauptung, und es scheint demnach die Bildung eines Nitrides mit höchstem Stickstoffgehalt bei heller Rotglut am besten vor sich zu gehen.

Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde das im Widerstandsofen erhaltene Niobnitrid, das also eine Gewichtszunahme von 20,8% aufwies, verwendet. Die einfachste Methode, diesen Zweck zu erreichen, hätte darin bestanden, das Nitrid mit Aetzkali zu schmelzen und das entwickelte Ammoniak zu titrieren. Diese Methode setzt aber voraus, dass die Zersetzung lediglich unter Bildung von Ammoniak, nicht aber von Stickstoff erfolgt, was ja an sich nicht von der Hand zu weisen ist. Ferner gestaltete sich die Ausführung so schwierig, dass bald die Versuche aufgegeben werden mussten Die Zersetzungstemperatur des Nitrides liegt nämlich erst bei Beginn der Rotglut; unter diesen Umständen aber schmelzen Porzellan- und Glasgefässe in sehr kurzer Zeit durch. Weitere Versuche, das Nidrid mit Bleichromat zu oxydieren, schlugen gänzlich fehl, trotz der Anwendung so hoher Temperaturen, dass das Bleichromat glatt zusammenschmolz. Man erhielt selbst bei zwei- bis dreistündigem Glühen nur Spuren von Stickstoff im Eudiometer. Man konnte aus diesem Grunde auf die Anwendung von Aetzkali nicht vollständig verzichten, nachdem die an erster Stelle erwähnten Versuche schon Stickstoffmengen bis zu 15% ergeben hatten. Schliesslich war folgende Anordnung als zweckmässig gefunden worden: Das Nitrid wurde mit einer Stange reinem Aetzkali zusammen in Staniol eingewickelt und in ein Eisenrohr gebracht, das eine geringe Knickung hatte, bis zu welcher

man das Aetzkali und das Nitrid einführte. Der Zweck davon war lediglich der, zu verhindern, dass sich das Aetzkali im Rohr seiner ganzen Länge nach verteilen konnte. Im übrigen enthielt das Eisenrohr oxydierte Kupferstopfen und eine ca. 40 cm lange Schicht von Kupferoxyd. Die Zersetzung wurde im Kohlensäurestrom ausgeführt in der Weise, dass man mittels eines Kipp'schen Apparates die Luft aus einem an das Eisenrohr angeschlossenen Thiele'schen Apparat verdrängte, und nachdem dies geschehen, den letzteren selbst in Gang setzte. Der Zweck dieser Einrichtung ist darin zu suchen, dass der Thiele'sche Apparat erst nach sehr langer Zeit eine vollständig luftfreie Kohlensäure zu liefern imstande ist. Immerhin dauert es noch ca. 2 Stunden bis die Kohlensäureblasen im Eudiometer nahezu vollständig absorbiert wurden. Erst nachdem dieser Zustand erreicht worden war, konnte mit der eigentlichen Zersetzung begonnen werden, welche dann in etwa einer halben Stunde zu Ende geführt war. Die Anwendung von Kohlensäure in Berührung mit Eisen liess Bildung von Kohlenoxyd erwarten. Aus diesem Grunde wurde in dem Rohre eine so lange Schicht von Kupferoxyd verwendet (40 cm, mit Stopfen 60 cm), damit das Kohlenoxydgas wieder völlig verbrannt wurde. Die gasanalytische Untersuchung des im Eudiometer aufgefangenen Stickstoffes ergab regelmässig die Abwesenheit von Kohlenoxyd; dagegen waren beim ersten Versuch, welcher in kürzester Zeit als der zweite ausgeführt worden war, und ohne Zuhilfenahme des Kipp, noch 0,6 cm^3 Sauerstoff gefunden worden. Auf Luft umgerechnet, ergibt dies 3 ccm, ein Wert, welcher jedenfalls noch etwas zu niedrig liegt, weil wahrscheinlich ein Teil des Luftsauerstoffs mit gebildetem Kohlenoxyd, oder mit metallischem Kupfer bezw. Eisen reagiert hatte. Der zweite Versuch war vollständig einwandfrei durchgeführt worden.

Die beiden Versuche ergaben umstehend angeführte Werte:

	I	II
Nitr. angew.	0,0924 gr	0,0502 gr
Stickst. (rein)	21,4 ccm	9,3 ccm
Temp.	20°	20°
Barom.-St.	721,5 mm	721,0 mm
Gew. d. Stickst. bei 0° 760 mm	0,01959 gr	0,0102 gr

Nach der bei oben angeführtem Versuch im Widerstandsofen erhaltenen Gewichtszunahme müsste hier eine Stickstoffmenge von 0,0157 gr bezw. 0,00865 gr resultieren. Dieselbe entspricht bei Versuch I 21,2%, bei Versuch II 20,3% des Nitrides. Wie man sieht, ist die gefundene Stickstoffmenge gegenüber der aufgenommenen zu hoch, was wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen sein dürfte. Immerhin gestattet aber der Versuch den Schluss, dass die beim Glühen der Metalle im Stickstoff erhaltene Gewichtsvermehrung lediglich auf Aufnahme des letzteren zurückzuführen sei. Eine gleiche Bestimmung bei Vanadin- und Tantalnitrid wurde infolgedessen nicht mehr für notwendig gehalten.